

DERWENT-ACC-NO: 1991-112813
DERWENT-WEEK: 199116
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Preventing metallic contamination of semiconductor element - using aq. cleaning or etching soln. contg. anionic surfactant and 2 or more hydrofluoric acid, ammonium fluoride, hydrogen peroxide, etc.

PATENT-ASSIGNEE: MORITA KAGAKU KOGYO KK[MORIN]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0189518 (July 20, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 03053083 A	March 7, 1991	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP03053083A	N/A	1989JP-0189518	July 20, 1989

INT-CL_(IPC): C23F001/24; H01L021/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP03053083A

BASIC-ABSTRACT: Method uses a semiconductor cleaning or etching mixed aq. soln. of two or more of hydrofluoric acid, ammonium fluoride aq. soln., hydrogen peroxide aq. soln., ammoniacal water, sulphuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, alcohol and pure water, contg. 1-500ppm of at least one anionic surfactant CxHyCOOH, CxHySO3H, CxFyCOOH and CxFySO3H (x = 4 - 7 and y = 9 - 15) having linear or side chain type alkali radical, or its salt. @ (5pp Dwg.No.0/0)@

TITLE-TERMS:

PREVENT METALLIC CONTAMINATE SEMICONDUCTOR ELEMENT AQUEOUS CLEAN ETCH SOLUTION
CONTAIN ANION SURFACTANT MORE HYDROFLUORIC ACID AMMONIUM FLUORIDE HYDROGEN PEROXIDE

DERWENT-CLASS: E16 E17 L03 M14 U11

CPI-CODES: E10-A09B5; E10-A09B8; E10-C04F; E10-C04L1; E10-E04L; E31-B03C; E31-B03D; E31-E; E31-F05; E31-H05; E32-A02; E32-A04; L04-C07C; L04-C09;

EPI-CODES: U11-A09; U11-C04A1; U11-C07A1;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code

C009 C100 C101 C730 C800 C801 C804 C805 C806 C807
M411 M782 M903 M904 M910 Q454 Q465 R023
Specific Compounds
01712M

Chemical Indexing M3 *02*
Fragmentation Code
C009 C100 C500 C730 C801 C804 C806 C807 M411 M782
M903 M904 M910 Q454 Q465 R023
Specific Compounds
01946M

Chemical Indexing M3 *03*
Fragmentation Code
C101 C408 C550 C730 C800 C801 C802 C804 C805 C807
M411 M782 M903 M904 M910 Q454 Q465 R023
Specific Compounds
01732M

Chemical Indexing M3 *04*
Fragmentation Code
C101 C108 C500 C550 C730 C801 C802 C804 C807 M411
M782 M903 M904 M910 Q454 Q465 R023
Specific Compounds
01534M

Chemical Indexing M3 *05*
Fragmentation Code
C101 C108 C316 C540 C730 C800 C801 C802 C804 C805
M411 M782 M903 M904 M910 Q454 Q465 R023
Specific Compounds
01714M

Chemical Indexing M3 *06*
Fragmentation Code
C017 C100 C101 C730 C800 C801 C804 C805 C806 C807
M411 M782 M903 M904 M910 Q454 Q465 R023
Specific Compounds
01704M

Chemical Indexing M3 *07*
Fragmentation Code
C101 C108 C307 C510 C730 C800 C801 C802 C804 C807
M411 M782 M903 M904 M910 Q454 Q465 R023
Specific Compounds
01724M

Chemical Indexing M3 *08*
Fragmentation Code
H4 H401 H481 H8 M210 M211 M212 M213 M214 M215

M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M272 M281 M320 M416 M620 M782 M903 M904 Q454
Q465 R023

Markush Compounds
199116-C2501-M

Chemical Indexing M3 *09*

Fragmentation Code

H601 H609 H684 H685 H689 J0 J011 J1 J171 M210
M214 M215 M216 M220 M221 M231 M232 M233 M262 M280
M281 M314 M315 M320 M321 M332 M334 M344 M362 M391
M416 M620 M782 M903 M904 Q454 Q465 Q616 R023

Markush Compounds
199116-C2502-M

Chemical Indexing M3 *10*

Fragmentation Code

H601 H609 H684 H685 H689 K0 K4 K431 M210 M214
M215 M216 M220 M221 M231 M232 M233 M271 M280 M281
M320 M321 M332 M334 M344 M362 M391 M416 M620 M782
M903 M904 Q454 Q465 Q616 R023

Markush Compounds
199116-C2503-M

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1534U; 1704U ; 1712U ; 1714U ; 1724U ;
1732U
; 1946U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-048497

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1991-086824

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-53083

⑫ Int. Cl. 5

C 23 F 1/24
H 01 L 21/304
21/308

識別記号

3 4 1 L
G

府内整理番号

7179-4K
8831-5F
7454-5F

⑬ 公開 平成3年(1991)3月7日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 半導体素子の金属汚染を防止する方法

⑮ 特 願 平1-189518

⑯ 出 願 平1(1989)7月20日

⑰ 発明者 立野 稔夫 大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目6番10号 森田化学工業
株式会社内⑰ 発明者 川沢 吉雄 大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目6番10号 森田化学工業
株式会社内⑰ 発明者 岡田 友克 大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目6番10号 森田化学工業
株式会社内

⑰ 出願人 森田化学工業株式会社

⑰ 代理人 弁理士 藤田 時彦 外2名

明細書

1 発明の名称

半導体素子の金属汚染を防止する方法

2 特許請求の範囲

1. フッ化水素酸、フッ化アンモニウム水溶液、過酸化水素水、アンモニア水、硫酸、塩酸、硝酸、アルコールおよび純水の内の2種以上の混合水溶液からなる半導体素子洗浄用もしくはエッチング用薬液に、直鎖型もしくは側鎖型のアルキル基を持つ、 C_xH_yCOOH 、 $C_xH_ySO_3H$ 、 C_xF_yCOOH 、 $C_xF_yS_0_3H$ （式中、Xは4～7の整数、Yは9～15の整数）もしくはその塩類であるアニオン型界面活性剤の少なくとも1種を1～500ppm添加することを特徴とする半導体素子の金属汚染を防止する方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は半導体素子の洗浄もしくはエッチン

グに関するものである。さらに詳しくは、半導体素子の洗浄もしくはエッチングを湿式法で行う場合において、薬液中にある種の短分子長アニオン型界面活性剤を添加することによって、半導体素子の金属汚染を防止する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

半導体素子製造プロセスはシリコン単結晶から最終の半導体素子に至るまで多くの工程から構成され、また通常そうした各工程の前後で湿式もしくはドライ方式の洗浄により、シリコン素子の粒子、金属汚染を除く必要があることも知られている。

プラズマ処理のようなドライ洗浄、エッチングの技術では、気体ハロゲン化物として半導体素子表面から除去できる元素はSi、Al、Cr、W、Mo、Ta、P、B、C、As等に限られ、Li、Na、K等のアルカリ金属、Mg、Ca、Sr等のアルカリ土類金属、Cu、Ni、Zn等の重金属については除去が困難となっている。

こうしたドライ方式の欠点を補うために、湿式の洗浄、エッチングが半導体加工プロセスにおいて併行して使われている。

湿式の洗浄やエッチングの代表例としては、次のような組合せが知られている。

① RCA法(洗浄)

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、HF、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、

純水リノス

② 王水法(洗浄)

$\text{HCl} + \text{HNO}_3$ 、HF、 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ 、純水リノス

③ ピラニア+HF法(洗浄)

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、HF、純水リノス

④ バッファードフッ酸法(エッチング)

$\text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$ 、純水リノス

[発明が解決しよとする課題]

このように洗浄やエッチングには多くの薬液が使用されるが、半導体素子の微細化、高集積化につれて粒子や金属の汚染度は一段と低レベルに管理されなければならない。しかし、こう

した薬液を洗浄、エッチングの目的で使用する場合に、薬液中に溶解して電気陰性度がSIより大きいCu、Hg、Ag、Pb、Au等の元素は電気化学的にシリコン素子表面に沈積しやすいことも知られている。また電気陰性度がSIに近いPb、Ni、Fe等も沈積する可能性がある。特にこの現象はシリコン酸化膜上よりも、金属シリコン表面で起こりやすい。

したがって薬液の中でもフッ化水素酸のように、金属シリコン表面の酸化膜を溶解してしまう場合には、他の湿式酸やリノス水よりも金属不純物が洗浄やエッチングの過程で沈積しやすい。この場合、薬液中に金属イオンを捕捉するためにキレート剤を入れても実際上、汚染を防止することは難しい。

各種の金属元素は薬液ばかりでなく、装置、環境、プロセスガス、プロセス化成品等の多くの要因から混入してくる危険性があり、半導体素子の微細化、高集積化が進むにつれて厳しい清浄度管理が避けられない。

[課題を解決するための手段および作用]

本発明者らは既往研究を行った結果、従来の上記湿式洗浄、エッチングの問題点を解決するために、ある種の界面活性剤を添加剤としてこれらの薬液に少量加えると、半導体素子表面への金属沈積が抑制されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の主旨はフッ化水素酸、フッ化アンモニウム水溶液、過酸化水素水、アンモニア水、硝酸、塩酸、硫酸、アルコールおよび純水等からなる半導体素子洗浄用もしくはエッチング用薬液に、アルキル基の炭素数が4～7のアニオン型界面活性剤の少なくとも1種を少量添加することにより、半導体素子の金属汚染を防止することにある。

ところで、各種の洗浄、エッチングに使用される代表的な薬液に可溶性金属フッ化物塩類を所定量溶解させ、その試料溶液の中に、前もって塩酸／過酸化水素、純水、10%フッ化水素酸の順に洗浄処理したペアシリコンウエハを常

温で1時間浸せきする。その後純水でリノスし、さらに清浄な窒素ガスでブロー乾燥させた後、電子線マイクロアナライザーを使って各種金属イオンの沈積量を測定した。表1は元の薬液に対して100ppmの各種金属イオンを添加した場合に沈積しやすい元素の種類を示している。表の中で示すイオン沈積量はシリコンに対する各種金属の電子線マイクロアナライザーの検出ピーク比の形で表示している(CPS/CPS)。この表から金属イオンの種類により沈積量や沈積状態が異なり、イオン化傾向、電気陰性度の影響を受けていることが分かる。表1の例よりも沈積量のかなり少ない他の薬剤からの吸着も無視できない場合が多い。

表2はシリコン金属表面に比較的沈積しやすい銅イオン(Cu⁺⁺)と各種の界面活性剤を各種の薬液に添加して、界面活性剤の種類の差による金属沈積量を示している。銅イオンの添加量は0.17nmol/l、界面活性剤の添加量は0.67nmol/lである。イオン沈積量は表1と同

様電子線マイクロアナライザ測定における検出ピーク比で示している。

この表から分かるように薬液中に共存する界面活性剤はその種類によって効果は大きく異なり、ある種の界面活性剤は化学的沈積を防止できることを示唆している。

しかし半導体製造プロセスにおいて添加剤を加えることは、たとえそれによって金属汚染を防止できるとは言え、それ自体が一つの系汚染であり、添加する界面活性剤はプロセスに対して悪影響を及ぼさないものの中から、充分吟味された上で選択されなければならない。

まず洗浄、エッチング工程において安定した特性が求められる。薬液に透明に溶解し、添加後も薬液中で長期間使用したり保存したりしても、その分子構造が維持される化学的に安定した化合物でなければならぬ。例えばその分子構造内にエステル構造やエーテル構造があって使用中に加水分解したりしてはならない。また湿式処理方式で、通常、系内で発生する粒子を

除去するために行われる薬液の循環運送時に、フィルターに吸着されてしまう界面活性剤も不都合である。市販されている界面活性剤の大半は吸着されてしまうため使用できない。半導体プロセスで使用される薬液中の不純物はその洗浄、エッチング対象である半導体素子の微細化、高集積化につれ低レベルに管理されねばならず、例えば不純物金属イオンは0.1～1 ppb以下が望まれるため、たとえ少量しか添加しない界面活性剤であっても同レベルに精製できるものでなければならない。一方、微細化、高集積化につれ、洗浄、エッチングの対象となる素子表面の加工寸法単位は、例えば、(0.1～10)×10⁻⁴Åと極めて微小であり、使用する界面活性剤の単分子膜が素子表面に形成されるとしても、おのずと配列する界面活性剤の分子長が極めて微小でなければ不均一な膜となり、微小領域の均一な洗浄、エッチングが達成できない。まさしくは通常市販されている炭素鎖が直線にして数百人以上の界面活性剤ではなく、それよ

り短く炭素数にして4～8程度の低分子でなければ微細加工部分において立体的な配列障害を起こす可能性がある。

また界面活性剤を添加することによって、無添加時に得られた工程加工上の処理条件や素子特性に影響がでることも避けなければならない。界面活性剤の一般的特性である発泡性は、半導体素子表面において付着した泡が洗浄、エッチングを阻害し、不均一な表面を作ることにつながるために、極力避けなければならない。これを避けるために消泡剤を添加することも考えられるが、好ましくは発泡性のほとんどない界面活性剤を用いるのが良い。またえた界面活性剤が洗浄やエッチングの後に続く、純水リノス時に簡単に除去されて残らぬことも不可欠である。もし表面に界面活性剤が残ると一種の有機汚染と言えるため、以降の工程や素子の電気的特性にも悪影響を与えることになる。界面活性剤の残留は過大な添加量や、種類によって起こり、例えば素子上の酸化膜の表面に通常存在す

るシラノール基(→SiOH)と反応しやすいカチオン系界面活性剤は使用できないものが多い。またカチオン系界面活性剤の場合には、これ以外にも、素子上のシリコン酸化膜のエッチング時において、同じ要因によりエッチング速度を大幅に減少させてしまうという問題もあるため使えない。

こうした現象から、本発明者らは洗浄やエッチングの工程に使用される薬液に添加する界面活性剤について、半導体素子の金属汚染を防止でき、しかも安定した特性を持ち、素子加工の処理特性に悪影響も与えない界面活性剤を種々探索した結果、直鎖型もしくは側鎖型のアルキル基を持つ、C_xH_yCOOH、C_xH_ySO₃H、C_xF_yCOOH、C_xF_ySO₃H(式中、Xは4～7の整数、Yは9～15の整数)もしくはその塩類であるアニオン型界面活性剤のみがこうした厳しい条件に適応できることを見出すに至った。

一方、界面活性剤の添加が半導体素子の洗浄、

エッティング時における金属汚染の防止に役立つことは別に、従来から知られているように、界面活性剤本来の効用として、薬液とそれに接触する固体の界面状態が変化する。一般的に薬液に界面活性剤を添加すると、薬液の表面張力を低下させ、また、素子と薬液の界面の接触角を低下させ、その結果、素子表面の濡れや微細加工部分への薬液の浸透が促進される。またそのままの大きさでは半導体素子の加工プロセスに害を与えるような、薬液中で二次凝聚している固体粒子や浮遊している有機油分が小さな一次粒子に分散したり、素子表面に付着している固体粒子、有機油分、泡状気体等が薬液中に抽出されて安定して分散する等の、界面活性剤添加効果は素子加工工程の収率向上に大きな意味を持つ。偶然にも本発明で見出された界面活性剤は、こうした界面活性剤本来に求められている特性も最も優れており、本発明の原理とも一部通じていると考えられる。

本発明における界面活性剤の疎水基であるア

ルキル基は、炭素数が3以下の場合大量添加時にも各種薬液の表面張力や接触角といった界面活性剤本来の特性が変わらないため、好ましくない。

本発明に基づく界面活性剤を洗浄もしくはエッティング用の薬液に添加する場合、必ず1種類である割約ではなく、複数使用することも可能であり、むしろその方が複合的に良い効果をもたらすこともある。

界面活性剤の添加量については1~500 ppmの範囲で本発明の効果が期待できる。1 ppm以下の添加量では処理対象物である半導体素子の表面に対して、界面活性剤の単分子層が構成できない量であり、均一に素子表面の金属汚染を防止することができない。また500 ppm以上の添加量では素子の表面層をカバーする必要量を大幅に越えているため、むしろ処理後の純水リシスで簡単に除去できない結果となり不都合となる。薬液の種類、素子の種類および洗浄、エッティングの条件によって多少異なるが、上記

の範囲内でも特に10~200 ppmの濃度範囲が好ましい。

〔発明の効果〕

本発明における半導体素子の金属汚染を防止する方法は、半導体素子の微細化、高集積化に対応して、洗浄もしくはエッティングを湿式法で行う場合に、極めて有効なものである。

〔実施例1~5および比較例1~10〕

CZ-P型(100)シリコンウエハを15×15 mm角に切断後、以下①~③の手順で洗浄し、各種の薬液の可溶性のフッ化銅・ニ水和物を銅イオンとして0.17 mmol/lになるよう添加し、さらに各種の界面活性剤を0.67 mmol/lになるよう添加して調合した試料液の中に一時間浸せきした。

① 98% H₂SO₄ : 31% H₂O₂ = 4 : 1、
5分間

② 純水洗浄、5分間

③ 50% HF : H₂O = 1 : 5、1分間

その後純水でリシスし、さらに清浄な窒素ガ

スでブロー乾燥させた後、電子線マイクロアナライザーを使ってシリコンウエハ表面の銅イオンの沈積量を測定した。沈積量はシリコンに対する銅イオンの電子線マイクロアナライザーの検出ピーク比(Cu-K α 線/Si-K α (2)線)の形で計算している。表2にそれらの実施例と、比較のために実施例と同様の操作で調整した比較試料液での比較例を示す。

(以下余白)

表1 各種薬液中の金属沈積

イオン種	沈積量		
	6%HF 30%NH ₄ F 64%H ₂ O	5%HF 95%H ₂ O	20%メタノール 80%H ₂ O
Na ⁺	0.00	0.00	0.00
Al ⁺⁺⁺	0.00	0.00	0.00
Fe ⁺⁺⁺	0.00	0.00	0.00
Ni ⁺⁺	0.00	0.00	0.00
Pb ⁺⁺	0.31	0.56	0.00
Cu ⁺⁺	1.30	2.34	0.01

	界面活性剤	濃度	沈積量		
			5%HF 水溶液	20%メタノール 水溶液	20%HF 水溶液
実験例					
1	nC ₆ F ₁₁ COOH		アニオソ	0.08	0.7
2	nC ₆ H ₅ COOH		アニオソ	0.04	0.0
3	nC ₆ F ₅ COOH		アニオソ	0.02	0.3
4	nC ₆ H ₅ SO ₃ H		アニオソ	0.09	0.10
5	nC ₆ H ₅ COOH + nC ₆ F ₅ COOH (1/1)		アニオソ	0.00	0.00
比較例					
1	無添加		アニオソ	0.55	0.75
2	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ SO ₃ N ^a		アニオソ 陽性	0.51	0.80
3	C ₄ H ₉ NHC ₁₀ H ₉ (OH) SO ₃ H		カチオソ	0.35	0.36
4	nC ₆ H ₅ NH ₂		カチオソ	0.46	0.85
5	nC ₆ H ₅ OH		ノニオソ	0.46	0.72
6	C ₆ H ₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂ OH		ノニオソ	0.45	0.72
7	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ OH		ノニオソ	0.55	0.75
8	nC ₆ H ₅ NH ₂		カチオソ	0.55	0.75
9	CH ₃ (CH ₂) ₂ SO ₃ N ^a		アニオソ	0.48	0.78
10	nC ₆ F ₅ SO ₃ NH(CH ₂) ₂ N(CH ₂) ₂ I		カチオソ	0.50	0.80

表2 Cu⁺⁺沈積量